

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60101881
PUBLICATION DATE : 05-06-85

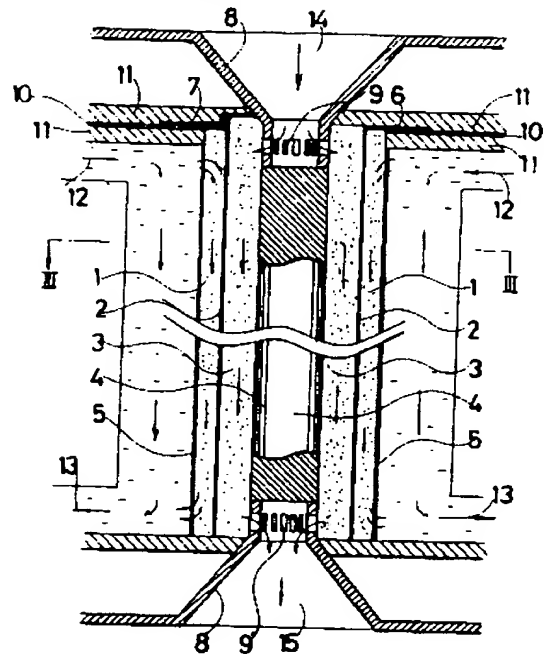
APPLICATION DATE : 08-11-83
APPLICATION NUMBER : 58209476

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : KONDO MAMORU;

INT.CL. : H01M 8/18

TITLE : CELL STRUCTURE FOR REDOX FLOW BATTERY



ABSTRACT : **PURPOSE:** To let an electrode solution flow uniformly inside a cell as well as to make reaction volume improvable in a practical effect, by making both outer and inner electrodes so as to correspond to a positive pole or negative pole.

CONSTITUTION: In order to connect an outer terminal 6 contacting an outer electrode 1 and an inner terminal 7 contacting an inner electrode 3 to each of adjacent cells, a printed circuit board 10 is horizontally installed in position proximate to an end face of the outer electrode 1. At both upper and lower parts of this PCB10, there are provided insulators 11 and 11 for insulating an electrolyte solution from the PCB10. In addition, at the outer side of an outer film 5, there is an outer solution (hereat, a positive pole solution) flowing from an inlet 12 to an outlet 13. The outer solution permeates the outer film 5, entering the outer electrode 1 and flowing in the electrode, and it flows out of the outer electrode 1.

COPYRIGHT: (C) JPO

Best Available Copy

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-101881

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月5日

H 01 M 8/18

7268-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 レドックスフロー電池のセル構造

⑯ 特 願 昭58-209476

⑰ 出 願 昭58(1983)11月8日

⑱ 発 明 者 深 萱 正 人 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社
大阪製作所内
⑱ 発 明 者 重 松 敏 夫 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社
大阪製作所内
⑱ 発 明 者 近 藤 守 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社
大阪製作所内
⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地
⑳ 代 理 人 弁理士 川 瀬 茂 樹

明 細 書

1 発明の名称

レドックスフロー電池のセル構造

2 特許請求の範囲

正極と負極とを隔膜によつて分離し、正極に正極液を、負極に負極液を供給し、両極に於て可逆的に酸化還元反応を行わせ充放電するレドックスフロー電池に於て、円筒状の外電極1と、外電極1の内側に設けられる円筒状の隔膜2と、隔膜2の内側に外電極1と絶縁されて設けられる内電極3と、内電極3の内部に設けられる補強芯材4と、外電極1を被覆する外膜5と、外電極1及び内電極2に接触する外端子6、及び内端子7とより構成され、外電極1、内電極3が正極又は負極に対応するようにした事の特徴とするレドックスフロー電池のセル構造。

3 発明の詳細な説明

(ア) 技術分野

本発明はレドックスフロー電池のセル構造に関する。

レドックスフロー電池は、電解液がタンクに貯留されており、ポンプによつて循環するようになっているので、極めて容積効率が低い。

このため、レドックスフロー電池は、電力貯蔵用の二次電池として注目を集めている。特に、夜間電力を貯蔵し、昼間の電力需要の多い時に放出する事を目的とした二次電池としての役割が期待されている。

第6図はレドックスフロー電池を用いた電力貯蔵システム図である。

発電所31で発電された電力は、変電設備32で降圧され、インバータ34で交直変換される。レドックスフロー電池35は直流になつた電力を、酸化還元反応によつて、電解液のイオン価数を変化させることにより、電気化学エネルギーとして貯蔵する。

レドックスフロー電池35は、2つの正極液タンク36aと36b、2つの負極液タンク37aと37bとを有する。2つずつのタンクと、電解槽40との間を循環させるため正極液ポンプ38と負極液

ポンプ 39 とが設けてある。

電解槽 40 の中には正極 41、負極 42 が隔膜 43 によつて仕切られた空間の中に設けてある。

レドックスフロー電池は、充電、放電を繰返すことができる。充電に於て、正極液が酸化、負極液が還元される。放電に於ては、これと逆の反応が起る。

この反応の間、ポンプ 38、39 によつて正、負極液 44、45 が一方のタンクから、電解槽 40 を経て他方のタンクへ圧送される。酸化還元反応を受けたイオンは、次々と他方のタンクの中へ送り出されるから、電解槽 40 へは常に未反応の電解液が補充される。従つて、電解槽の大きさによつて、充放電量が制限を受ける事がない。タンク容量を増すことにより、充放電量をいくらでも大きくする事ができる。電力貯蔵のためには理想的な電池である。

(イ) 従来技術とその問題点

レドックスフロー電池の起電力は、電解液の種類に依存するが、1V～2V 程度である。そこで、

(3)

解液(正、負極液)の入口 51、出口 52 があるものを示す。電解液は多孔質カーボン繊維の中を流れる。

しかしながら、単セルは長方形でしかも薄いから、内部で酸み領域 53 が生ずる。中央の通り易い部分だけを、電解液が通過するようになる。(斜線を付した)酸み領域 53 の中にも電解液は浸透しているが、動かないので、反応に寄与しない。結局、電池の実効的な体積が減少したのと同じことになる。

第 8 図に示す例は、単セル 50 の対角線上に電解液の入口 51、出口 52 を設けたもので、他の対角隅に酸み領域 53 が生ずる。

さて、従来のレドックスフロー電池は、単セルを厚み方向に何枚も重ねて、集合セルとしていた。長いボルトを厚み方向に通して、単セルをひとつに固定する。

この場合、隣接する単セルの間にはパッキンを挟むようにするが、それでも液洩れがある。

この他にも、集合セルが大型化しすぎて、持ち

単セルを直列に連結して、適当な電圧の直流に変える。また、十分な電流を得るため、単セルを並列に接続する。

レドックスフロー電池の単セルは、このように、直列、並列に多数接続されなければならない。縦横になるだけ隙間ができないように並べるために従来のレドックスフロー電池の単セルは、薄い四角形平板状であつた。

グラフアイトの電極を使う事が多いが、4 角形薄板の 2 枚のグラフアイトの間に、多孔質カーボン繊維電極と隔膜とを挟みこんだものを単セルとする。一方のグラフアイトが正極、他方のグラフアイトが負極になる。カーボン繊維電極は正極液、負極液が通過する。カーボン繊維電極中を流れる間に電解液は酸化、還元反応を受ける。

ところがこのような構造の単セルは、充放電効率が良くない、という事が分つてきた。

第 7 図、第 8 図は従来の薄形四辺形状の単セル内の電解液の流れを示す平面図である。

第 7 図の例は、単セル 50 の対辺の真中に、電

(4)

運びに不便である、という難点がある。

さらに、何本もの長いボルトとナットで集合セルを構成するので、組立て、分解が不便である、という欠点もある。

(ウ) 目的

本発明の目的は、セル内で電極液が均一に流れ、反応体積を実効的に高めたレドックスフロー電池のセル構造を提供することである。

(エ) 構成

本発明のレドックスフロー電池のセル構造は、

- (1) 円筒状の外電極と、
 - (2) 外電極の内側に設けられる円筒状の隔膜と、
 - (3) 隔膜の内側に外電極と絶縁されて設けられる内電極と、
 - (4) 内電極の内部に設けられる補強芯材と、
 - (5) 外電極を被覆する外膜と、
 - (6) 外電極に接触する外端子と、
 - (7) 内電極に接触する内端子と、
- より構成され、
- (8) 外電極、内電極が正極又は負極のいずれかに

(6)

(6)

それぞれ対応するように、
している。

外電極 1 は円筒状で、カーボン繊維のように多孔質で導電性のあるものを巻いたものである。隔膜 2 は、正イオン（例えば H^+ イオン）又は負イオン（例えば Cl^- ）のみを通すイオン交換膜である。

内電極 3 も円筒形状である。カーボン繊維などを数回、渦巻状に巻いて、厚みをもたせる。これは電極を大きくし、反応面積を増やすためである。

正負電極は、内、外の電極のいずれに対応させてもよい。この例では、外電極 1 が正極に、内電極 3 が負極になつてゐる。この逆でも差支えない。

(オ) 実施例

本発明のレドックスフロー電池のセルは、長方形薄板状ではなく、円筒形状である。正、負極及び隔膜を同心円状に配置し、中心に補強のための芯材を挿入した形状となつてゐる。

第 1 図は本発明の実施例に係るレドックスフロー電池の単セルの縦断斜視図である。第 2 図は縦断面図、第 3 図は第 2 図中の III-III 断面図である。

(7)

ければならない。

外電極 1 には導体の外端子 6（この例では正極端子）が接触しており、内電極 3 には内端子 7（この例では負極端子）が接触している。外端子 6 は絶縁体 16 によつて外電極 1 と絶縁される。絶縁体 16 はプリント基板 10 の一部を延長したものでよい。

外電極 1 と内電極 2 へは、電解液が流入し、流出するようになつてゐる。これは円筒の軸に沿う流れとなる。このため、内電極 2 に対しては、上下に円錐形状の出入口円錐 8、8 が設けてある。出入口円錐 8、8 の先端の細径部が内電極 3 の上下端に差込んである。先端細径部の側壁には、多数の流入口 9、9 … が開口している。

出入口円錐 8 から供給された内電極液（この例では負極液）は、入口側 14 から、流入口 9 を通つて内電極 3 の多孔質体の中へ入る。内電極 3 を軸方向に通じ抜けた内電極液は出口側 15 の流出口 9' を通つて出入口円錐 8 の中へ入り、外部へと導かれる。

(9)

単セルは、外電極 1、隔膜 2、内電極 3 を、外周から中心に向つて互に同心円状に配置したものである。この図は長手方向には縮小して、半径方向には拡大して描いてある。

電極は、抵抗をより低く下げることがある場合は、カーボン粉、グラファイト粉など導電性があつて腐蝕しない粉体を加えるとよい。

内電極 3 のさらに内部には、補強芯材 4 を挿入してある。これは硬質プラスチックなどの丸棒である。

電極 1、3、隔膜 2 の寸法は、任意に目的により決定すればよい。一例を記すと、外電極 1 の外径が 0.8 cm 、内径が 0.6 cm 、隔膜直径が 0.6 cm 、内電極 3 の外径が 0.6 cm （隔膜の厚みは無視できるほど薄い）内径が 0.3 cm としている。電極の長さは 25 cm である。

外電極 1 の外側には、外膜 5 が設けられ全体を被覆している。多孔質ポリテトラフルオールエチレン製の膜（ポアフロンの商標名）などが適する。外膜 5 は外電解液（この例では正極液）を通さな

(8)

外電極 1 に接触している外端子 6 及び内電極 3 に接触している内端子 7 を、隣接するセルに接続するため、プリント基板 10 が、外電極 1 の端面近くに、水平に設けられる。

プリント基板 10 の上下は、電解液とプリント基板とを絶縁するための絶縁体 11、11 が設けられている。

外膜 5 の外側には、外極液（ここでは正極液）があつて、入口 12 から出口 13 へ向つて流れている。外極液は外膜 5 を透過して外電極 1 の中へ入り、電極中を流れ、外電極 1 から流出する。

以上が単セルの構造である。電解液は、円筒の軸の方向に流れる。また、流れは円筒上に於てほぼ均等であるから、凝り領域は生じない。

このような単セルは、容易に集合セルに構成することができる。長いボルトや、ナットを必要としない。

第 4 図は単セルを集合セルにした状態を示す斜視図である。円柱状になつた単セルを、軸が平行になるよう、同一水平面上に、縦横行列をなすよ

(10)

う並べる。

集合セルは、単セルの長さよりも大きい深さを持つた集合槽 18 の中に、前記のように、縦横に複数の単セルを並べたものである。

集合槽 18 の中に、絶縁体 11、11 を支持体として、単セルを支持する。板状の絶縁体 11 は、単セルを上下両端に於て支持すると同時に、集合槽 18 を上、中、下の三領域に分割している。

中間の領域には、外極液（ここでは正極液）が入口 12 から供給され、出口 13 から排出されるようになってゐる。充電と放電とでは、外極液の流れは逆になる。

上、下には、内極液が供給され排出される。上領域に内極液が流入すると出入口円錐 8 から、単セルの内電極 3 へと入つてゆく。内電極 3 を軸方向に通過した内極液（ここでは負極液）は、下領域に排出されそこから外部へ出てゆく。このため上領域に内極液出入管 20、21 が設けてある。

単セルの外端子 6、内端子 7 はプリント基板 10 の配線パターンによつて任意に直列、並列接続す

ることができる。

第 5 図は集合セルの端子接続例を示す平面図である。これは、2 つづつの隣接した単セルを直列につなぎ、これをさらに並列に接続した例を示している。導体パターン 19 により、接続の様様はどのようにでも決定できる。導体パターン 19 は上下から絶縁体で被覆されており、電極液には接触しない。

この実施例では、外電極 1 を正極に、内電極を負極にしたが、この逆でも差支えない。

電解液は使用するイオンに応じて、塩酸、リン酸、ピロリン酸溶液などが使用できる。電解液とイオンの組合わせは公知であり、以下のいずれでも差支えない。

(a) 塩酸溶液を使うもの

Fe (3 / 2)、 Cr (2 / 3)

Fe (3 / 2)、 Ti (3 / 4)

(b) リン酸溶液を使うもの

Mn (3 / 2)、 Cr (2 / 3)

Mn (3 / 2)、 Cu (1 / 2)

(ii)

Cr (6 / 3)、 Cr (2 / 3)

(a) ピロリン酸を使うもの

Mn (3 / 2)、 Cr (2 / 3)

Cr (6 / 3)、 Cr (2 / 3)

ここで、() 内の数字は酸化還元反応のイオン価数の変化を示している。

(カ) 効果

- (1) 本発明のセル構造は、正極、負極液とも、円筒形の外電極、又は内電極の中を、軸方向に流れるので、流れが均一になる。液面傾斜が生じない。円筒形の方が薄い長方形のセルよりも対称性が高いからである。
 - (2) 反応面積が実効的に増大するので、電池効率が向上する。
 - (3) 液もれの心配がない。
- 集合セルにした場合、全体を集合槽の外へすっぽり挿入できるからである。

(4) 組立てが簡単である。

長いボルトなどを多数必要としない。

4 図面の簡単な説明

(ii)

第 1 図は本発明の実施例に係るレドックスフロー電池の単セルの縦断斜視図。

第 2 図は同じ単セルを集合槽内に設置した場合の縦断面図。

第 3 図は第 2 図中の III-III 断面図。

第 4 図は単セルを集合槽内に縦横にならべて、集合セルとしたものの斜視図。

第 5 図は集合セル中の外端子、内端子の導体パターンによる接続例を示す平面図。

第 6 図は公知のレドックスフロー電池の電力貯蔵システム図。

第 7 図は従来のレドックスフロー電池の単セルで対辺の中間に液の出入口が設けられたものの中に於ける電解液の流れを示す平面図。

第 8 図は従来のレドックスフロー電池の単セルで対角隅に液の出入口が設けられたものの中に於ける電解液の流れを示す平面図。

1 外 電 極

2 隔 膜

3 内 電 極

特開昭60-101881(5)

- 4 補 強 芯 材
 - 5 外 膜
 - 6 外 端 子
 - 7 内 端 子
 - 8 出 入 口 円 錐
 - 9, 9' 流入口、流出口
 - 10 プリント基板
 - 11 絶 縁 体
 - 12 外 極 液 入 口
 - 13 外 極 液 出 口
 - 14 内 極 液 入 口
 - 15 内 極 液 出 口
 - 18 集 合 槽
 - 20 内 極 液 出 入 管
 - 21 内 極 液 出 入 管
- 発 明 者 深 萱 正 人
 重 松 敏 夫
 近 藤 守

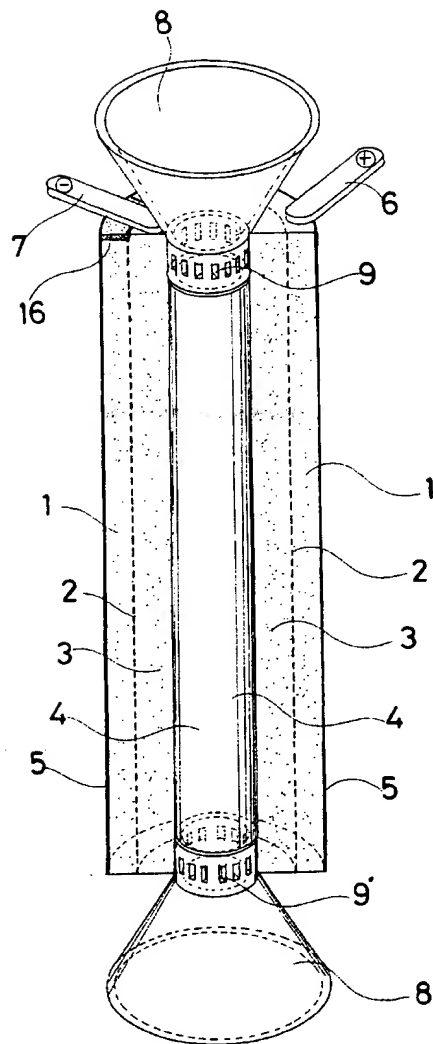
特許出願人 住友電気工業株式会社
出願代理人 弁理士 川 瀬 茂



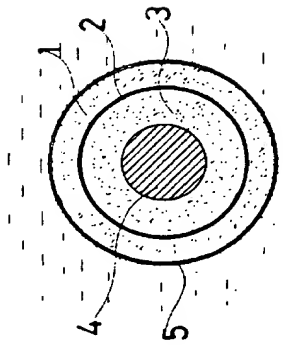
00

特開昭60-101881(6)

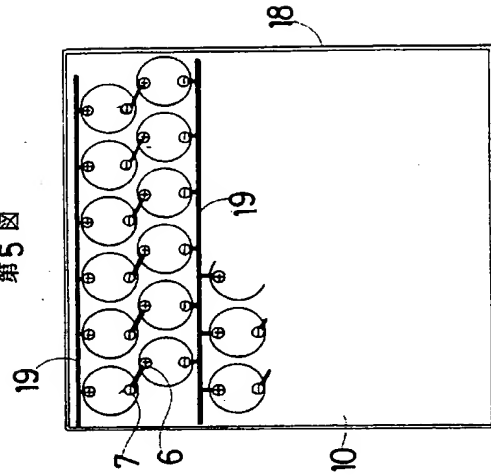
第1図



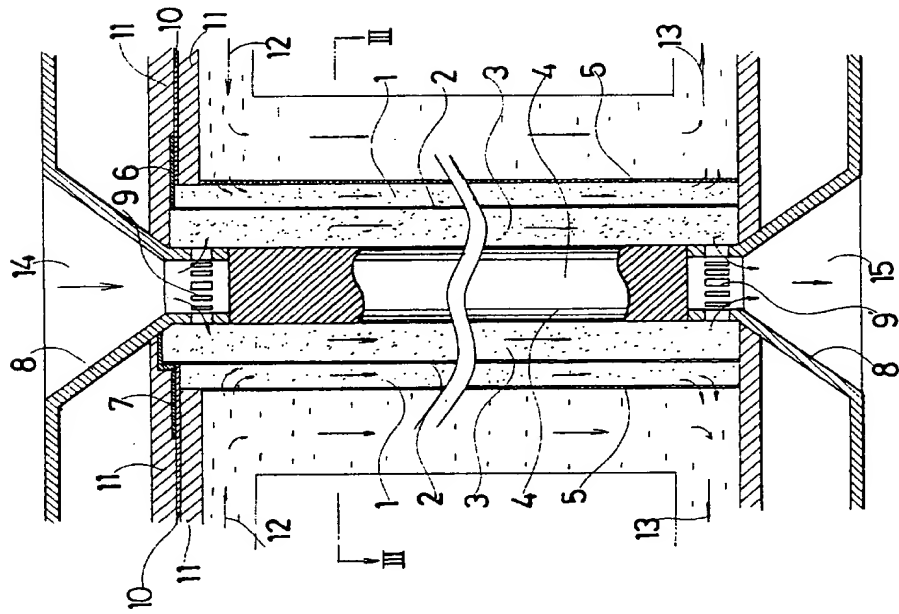
第3図



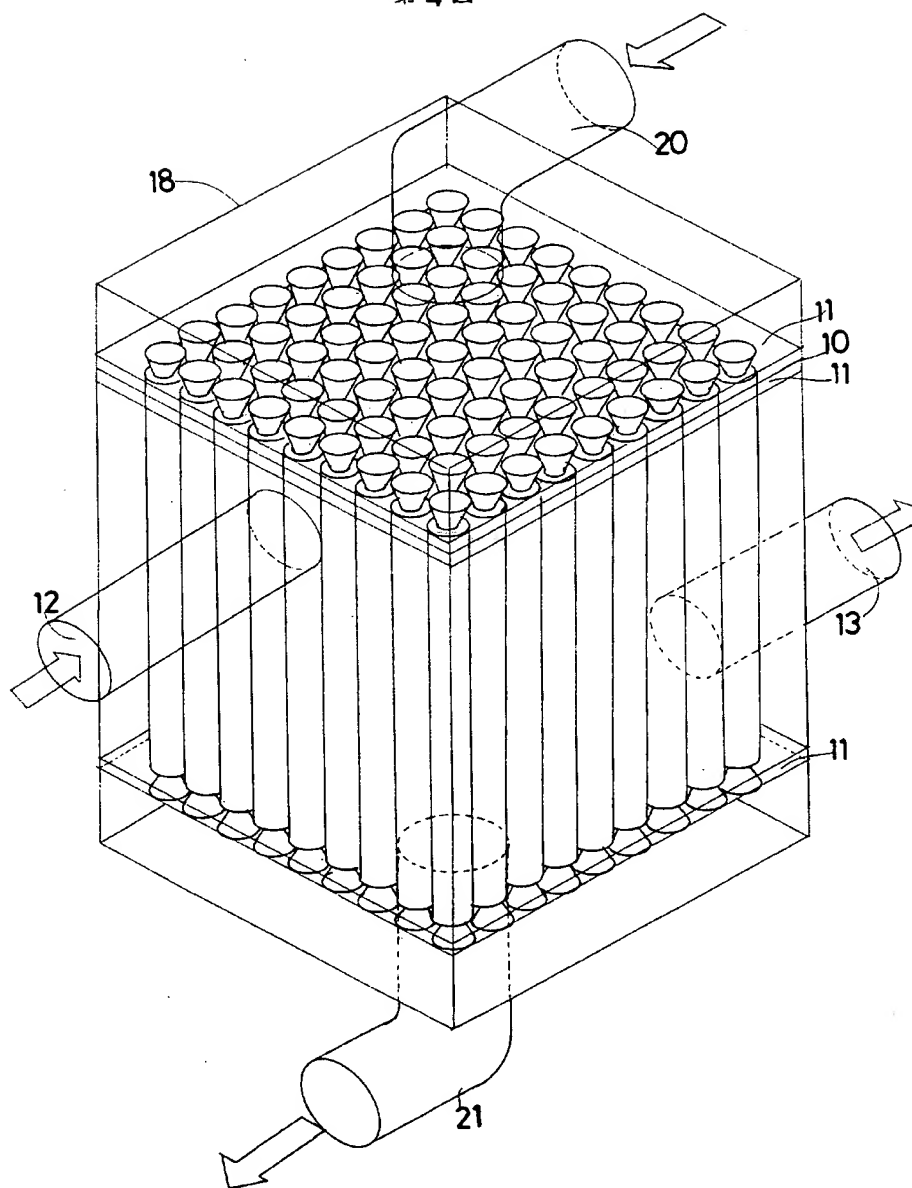
第5図

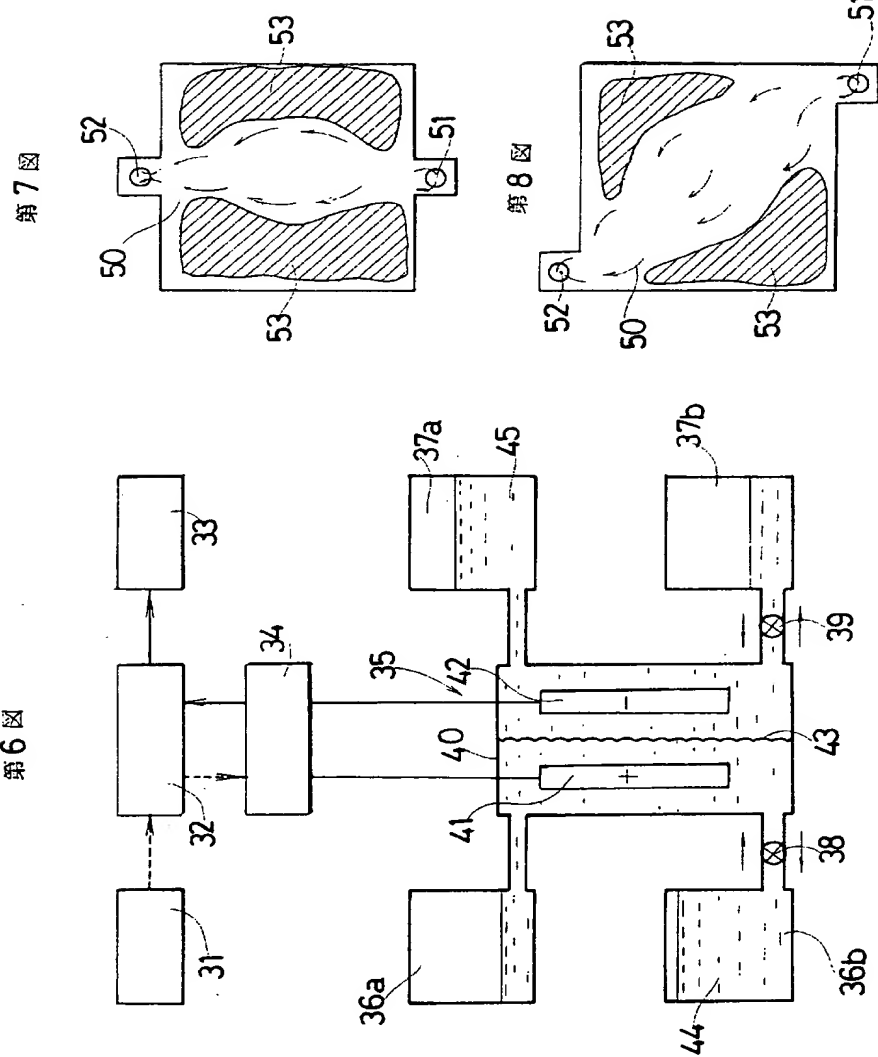


第2図



第4図





THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)